phys. stat. sol. (a) **17**, 459 (1973)

Subject classification: 10.2; 9; 19; 22.1.2

AEG-Telefunken Forschungsinstitut Frankfurt/Main

Nachweis von Sauerstoff in Silizium-Einkristallen mittels ESR[1])

Von

H. NEUBRAND

Es wird die Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zum quantitativen Nachweis von Sauerstoff in zonengezogenem Silizium mittels ESR beschrieben. Die Meßgrenze liegt unter 1×10^{14} cm^{-3}. Der diamagnetisch in das Gitter eingebaute Sauerstoff wird durch Eindiffusion von Lithium in einen paramagnetischen LiO-Komplex übergeführt, der mittels ESR quantitativ nachgewiesen werden kann. Die Untersuchung der Kinetik der LiO-Bildung erweist die Reaktion als biatomar. Messungen an zonengezogenen Materialien ergaben Sauerstoffkonzentrationen von $< 1 \times 10^{14}$ bis 2×10^{16} cm^{-3}.

The development and application of a method for measuring the oxygen content of floating zone silicon single crystals by ESR is presented. Oxygen concentrations lower than 1×10^{14} cm^{-3} can be measured. The oxygen atoms in the silicon lattice are in a diamagnetic state. By diffusion of lithium, paramagnetic LiO-complexes are formed and the LiO-concentration in silicon can now be measured by ESR. It is shown that the kinetics of the LiO-reaction is biatomic. Oxygen concentrations between $< 1 \times 10^{14}$ and 2×10^{16} cm^{-3} were measured in several Si single crystals.

1. Einleitung

Die elektrischen Eigenschaften von Silizium werden durch in das Siliziumgitter eingebauten Sauerstoff beeinflußt. So wird durch Wärmebehandlung von sauerstoffhaltigem Silizium die Donatorkonzentration geändert [1, 2]; der Sauerstoffgehalt verändert die Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern [3]; durch Paarbildung von Sauerstoff mit Akzeptoren und Donatoren werden deren elektrische Eigenschaften und Diffusionskonstanten verändert [4 bis 6].

Als Standardmethode zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Silizium verwendet man heute die auf Kaiser und Keck [7] zurückgehende Messung der Infrarotabsorption bei 9 μm bei Zimmertemperatur, mit einer von Baker [8] angegebenen Grenzempfindlichkeit von $2{,}5 \times 10^{15}$ cm^{-3} (bei Verwendung eines Zweistrahl-IR-Spektrometers). Empfindlichere Verfahren, wie sie sich für die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in zonengezogenem Silizium als notwendig erweisen, sind: 1. Bestimmung der Infrarotabsorption bei 9 μm bei etwa 10 K [9, 10] mit einer Grenzempfindlichkeit von 5×10^{14} O cm^{-3}. 2. Aktivierungsanalyse durch Aktivierung des Sauerstoffs mittels ^{3}He-Ionen [11] mit einer Grenzempfindlichkeit von 3×10^{13} O cm^{-3}. 3. Bestimmung der Sauerstoffkonzentration aus der Änderung der Diffusionskonstanten von Lithium in Silizium [12, 13] mit einer Grenzempfindlichkeit von 1×10^{15} O cm^{-3}.

Das hier ausgearbeitete Verfahren des quantitativen Sauerstoff-Nachweises mittels Elektronenspin-Resonanz (ESR) besitzt unserer Meinung nach jedoch Vorteile gegenüber den oben aufgeführten Verfahren: In der Empfindlichkeit

[1]) D 188 (gekürzt); Dissertation, Freie Universität Berlin, 1972.

UNIV. LEIDEN BIBL.

mit der aktivierungsanalytischen Methode vergleichbar ist es in seiner Verwendung nicht auf Kernphysik-Laboratorien beschränkt, sondern in jedem Labor anwendbar. Seine Handhabung ist einfach.

2. Grundlagen des Verfahrens

Sauerstoff wird in das Siliziumgitter auf Zwischengitterplatz diamagnetisch eingebaut [14 bis 16]. Eine Möglichkeit zur quantitativen Überführung des in das Siliziumgitter eingebauten Sauerstoffs in einen mittels ESR nachweisbaren, paramagnetischen Zustand ist bisher nicht bekannt [1, 17]. Das hier angegebene Verfahren beruht darauf, daß durch Komplexbildung des Sauerstoffs mit einem paramagnetischen Zentrum, dessen ESR-Spektrum so stark verändert wird, daß Komplex und ungestörtes Zentrum mittels ESR nebeneinander quantitativ nachgewiesen werden können. Es wurde angeregt durch eine von Feher [17] veröffentlichte Beobachtung. Feher diffundierte Lithium in tiegelgezogenes und zonengezogenes Silizium. Er beobachtete bei 4,2 K nur in tiegelgezogenem Silizium eine ESR-Linie und vermutete deshalb, daß die ESR-Linie nicht einem einzelnen auf Zwischengitterplatz befindlichen, paramagnetischen Lithium-Donator [18] zuzuordnen ist, sondern einem Lithium–Sauerstoff-Komplex, der ebenfalls Donatoreigenschaften besitzt. Goldstein [35] beobachtete 1966 erstmals die von Feher registrierte LiO-ESR-Linie in Lithium-diffundiertem, zonengezogenem Silizium und schlug vor, diese LiO-ESR zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration des Siliziums zu verwenden.

Eine Komplexbildung zwischen Li und O war schon früher von Pell aus dem (aus Leitfähigkeitsmessungen gefolgertem) Ausscheidungsverhalten von Lithium aus einer bei Zimmertemperatur stark übersättigten Lösung von Lithium in Silizium [12] und der gemessenen Drift von Li^+ im elektrischen Feld eines p–n-Übergangs in tiegelgezogenem Silizium [5, 19] gefolgert worden. Seine Ergebnisse ließen sich beschreiben unter der Annahme einer biatomaren Reaktion gemäß (1)

$$\mathrm{Li} + \mathrm{O} \rightleftarrows \mathrm{LiO} \,.$$

Im Gleichgewicht ist

$$\frac{[\mathrm{O}]\,[\mathrm{Li}]}{[\mathrm{LiO}]} = C, \qquad C = (0{,}5 \cdots 8{,}5) \times 10^{22}\ \mathrm{e}^{-\frac{0{,}42 \pm 0{,}03}{kT}}\ \mathrm{cm}^{-3}, \tag{1}$$

$$C = (6 \pm 2) \times 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-3} \quad \text{bei} \quad 50\ ^\circ\mathrm{C}\,.$$

Weitere Kenntnisse über den LiO-Komplex wurden aus optischen Untersuchungen [6] und aus IR-Untersuchungen der 9 μm Absorption nach Lithium-Diffusion [12] gewonnen. Danach liegt das Li-Donatorniveau 32,5 meV unter dem Leitungsband, das LiO-Donatorniveau hingegen 39,2 meV [6]. Durch Anlagerung des Lithiums an den Sauerstoff verschiebt sich die 9 μm-Absorption so, als würde sich die Sauerstoffmasse einfach um die Lithiummasse erhöhen [12].

Watkins und Ham [21] berichteten 1970 über die Beobachtung des ESR-Spektrums des isolierten Lithium-Donators im Silizium. Im Gegensatz zu den auf Gitterplatz eingebauten Donatoren mit einem Bahn-Singulett-Grundzustand zeigt der Lithium-Grundzustand eine fünffache Bahnentartung. Die Eigenzustände werden stark durch eine Verformung des Kristallgitters beeinflußt. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der Zustände mit dem von Ort zu Ort schwankenden Kristall-Dehnungsfeld erhält man eine Verbreiterung der Resonanz umgekehrt proportional zum Quadrat des statischen Magnetfeldes. Bei $H_0 = 3000$ Oe wird die Resonanz auf etwa 80 Oe verbreitert, was die Nach-

weisempfindlichkeit natürlich stark reduziert. Durch Anwendung von uniaxialem Druck wird die Bahnentartung aufgehoben, bei uniaxialem Druck über 100 kp/cm² in [100]-Richtung ergibt sich eine Linie mit einer Halbwerts-Linienbreite von 1,3 Oe. Im Unterschied zu den substitutionell eingebauten Donatoren und zum LiO-Donator zeigen die ESR-Übergänge des Li-Donators bei 4,2 K und einigen mW Mikrowellenleistung keine Sättigung.

Mit den hier angegebenen Grundlagen können wir die Sauerstoffkonzentration im Silizium nach Eindiffusion von Lithium gemäß Gleichung (1) durch Messung von C, [LiO], [Li] bestimmen. Dabei muß vor der Messung die Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen abgewartet werden. Die notwendige Einstellzeit ist eine Funktion von $[Li]_0$, $[O]_0$ und dem Einfangradius der LiO-Bildung (die Konzentrationen mit dem Index 0 sind die Konzentrationen bei vollständig dissoziiertem LiO-Komplex). Die verschiedenen Teilprobleme werden in der folgenden Reihenfolge behandelt: Zuerst wird der Einfangradius der LiO-Bildung bestimmt, danach wird die Gleichgewichtskonstante C gemessen und abschließend werden verschiedene Sauerstoffkonzentrationen in Silizium bestimmt. Bevor wir uns jedoch diesen eigentlich interessierenden Fragen zuwenden können, müssen wir uns mit einem apparativ bedingten Problem befassen. Die verwendete Meßanordnung läßt normalerweise ESR-Messungen bei Temperaturen $\leqq 4{,}2$ K und > 77 K zu. Auf Grund der starken Abnahme der Spin–Gitter-Relaxationszeit der flachen Donatorzentren in Silizium mit steigender Temperatur [22] und der Ionisierung der flachen Donatorzentren bei höherer Temperatur kam daher als Meßtemperatur nur 4,2 K in Frage. Bei dieser Temperatur erweist sich die Spin–Gitter-Relaxationszeit des LiO-Zentrums als so lang ($> 0{,}1$ s), daß nur noch ESR-Dispersionsmessungen möglich sind. Das Problem, wie man aus der Amplitude der Dispersion von gesättigten ESR-Übergängen die Spinkonzentration erhält, wird in Kapitel 5 behandelt.

3. ESR-Spektrometer

Die ESR-Messungen wurden mit einem leicht modifizierten AEG-EPR-Spektrometer 20 XT konventioneller Bauart im X-Band bei 4,2 K durchgeführt. Als Feldmodulationsfrequenz wurde 1 kHz verwendet, was wir in Kapitel 5 begründen werden. Es wurde mit Direktempfang gearbeitet mit einer Tunneldiode und überwiegend die Dispersion gemessen. Es wurde ein Heliumresonator von AEG-Telefunken in Verbindung mit einem Glaskryostaten verwendet.

4. Probenvorbereitung

Alle untersuchten Proben wurden nach dem gleichen Verfahren gereinigt und bei 485 °C mit Lithium diffundiert. Typische Probenabmessungen sind $7 \times 18 \times \times 0{,}5$ mm³. Die Proben wurden mit einer Diamantsäge aus Siliziumeinkristallen herausgeschnitten (in Sonderfällen auch auf genaue Dicke geläppt), die von den Firmen Wacker, AEG-Telefunken und Haldor Topsoe hergestellt waren. Es war je nach Verwendung tiegelgezogenes Material, unter Vakuum zonengezogenes Material, oder speziell unter Schutzgas zonengezogenes Material. Die zugeschnittenen Platten wurden mittels Ultraschall gereinigt, geätzt, in eine Lithium-in-Öl Suspension getaucht und auf Siliziumkarbidkörnern in einem Molybdänschiffchen unter Argonschutzgas in einem Quarzrohr 60 min bei 485 °C diffundiert [12]. Nach Entfernen der LiSi-Mischphase und Reinigen der Oberfläche wurden die Proben bei 485 °C für etwa 115 min getempert. Dabei diffundiert das Lithium aus dem Kristall aus; die Kristalloberflächen verhielten

sich bei allen durchgeführten Ausdiffusionen wie ideale Lithium-Senken. Bei Beendigung der Ausdiffusion hat sich eine inhomogene Lithiumverteilung eingestellt, die man unter Vernachlässigung der endlichen Ausdehnung der Platte in y- und z-Richtung durch $[\mathrm{Li}] = [\mathrm{Li}]_{\max} \sin\left(\pi \frac{x}{d}\right)$ (d Plattendicke (Fehler $< 1\%$)) beschreiben kann [23] mit einem $[\mathrm{Li}]_{\max} \approx 4 \times 10^{16}$ cm^{-3}. Die Proben werden aus dem Ofen entfernt und in Wasser abgeschreckt. Zu Beginn der Untersuchungen wurden die Proben unmittelbar anschließend in flüssigen Stickstoff getaucht und so der unmittelbar anschließend an die Ausdiffusion in der Probe vorhandene Zustand eingefroren. Später, als der Zeitablauf der LiO-Bildung geklärt war, wurden Proben aus zonengezogenem Material acht Stunden bei (23 $\pm$ 0,2) °C in einem Badthermostat getempert und erst anschließend in flüssigen Stickstoff gebracht. Die Lithiumkonzentrationen nach der Ausdiffusion wurden durch Leitfähigkeitsmessung mit einer 4-Punkt-Sonde unter Verwendung des Leitfähigkeits–Konzentrations-Diagramms von Irvin [24] gemessen, wobei für die sinusförmige Li-Verteilung ein Korrekturfaktor ($\leqq 20\%$) berechnet und angebracht wurde. (Zur 4-Punkt-Sonden-Messung s. [20].)

5. Bestimmung der LiO-Konzentration aus dem ESR-Signal

5.1 Passage-Effekte

Wie schon in der Einleitung erwähnt, erhält man von dem LiO-Zentrum bedingt durch die lange Relaxationszeit bei der Meßtemperatur von 4,2 K nur ein ESR-Signal in Dispersion, dessen Amplitude natürlich von der Spinkonzentration, aber ebenfalls von der Spin–Gitter-Relaxationszeit T_1 und der Spin–Spin-Relaxationszeit T_2 des Zentrums, der Mikrowellenleistung H_1, der Modulationsamplitude H_m, der Modulationsfrequenz ω_m, der Sweepgeschwindigkeit des Magnetfeldes bei der Registrierung $\mathrm{d}H_0/\mathrm{d}t$ und dem Magnetisierungsverlust pro Magnetfeld-Durchgang [25] abhängt. Die Abhängigkeit der ESR-Linienform und -Amplitude von den genannten Parametern wird bei ESR-Übergängen, die unter Bedingungen der Sättigung des Übergangs (d. h. $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 > 1$) registriert werden, „passage"-Effekte genannt. Weger [25] unterscheidet elf verschiedene „passage"-Fälle mit jeweils unterschiedlicher Abhängigkeit der ESR-Amplitude von den Registrierparametern, die er genähert angibt.

Experimentell zeigt sich die Problematik sofort, wenn man eine Phosphor-dotierte Probe mit einer das LiO-Zentrum enthaltenden Probe „sandwiched" und so die ESR-Spektren beider Proben unter den gleichen Bedingungen gleichzeitig registriert, um durch Vergleich mit dem „Phosphor-Normal" die LiO-Konzentration zu erhalten: Die relativen Linienamplituden können sich bei einer Änderung der Registrierparameter leicht um den Faktor 10 ändern (vgl. Fig. 1). Weger [25] gibt nun in seinem Fall elf Bedingungen an, unter denen derartige Amplitudenverhältnisse von den oben angegebenen Parametern unabhängig sein sollen. Nach unserer Überprüfung ist das keineswegs der Fall, was sicher zum Teil daran liegt, daß die Weger'schen Fälle nur näherungsweise Gültigkeit haben.

5.2 Aufnahme einer Eichkurve

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten haben wir mit Registrierbedingungen, die denen des von Weger [25] empfohlenen gemäßigt nichtadiabatischen Falles 11 sehr ähnlich waren, eine Eichkurve aufgenommen.

Weger [25], Fall 11:

$$\omega_m T_1 \gg 1 , \quad \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1 ,$$

$$\gamma H_1^2 < \omega_m H_m \quad \text{aber nicht} \quad \gamma H_1^2 \ll \omega_m H_m ,$$

$$\frac{dH_0}{dt} \approx \omega_m H_m , \quad \omega_m T_1 \frac{\gamma H_1^2}{\omega_m H_m} > 1 , \quad H_m > \text{Spinpaketbreite} .$$

Unsere Registrierbedingungen:

$$\frac{1}{2\pi} \omega_m = 1 \text{ kHz} , \quad H_m = 0{,}15 \text{ Oe} , \quad H_1 = 0{,}007 \text{ Oe};$$

$$\frac{dH_0}{dt} = 0{,}7 \text{ Oe s}^{-1} , \quad \gamma H_1^2 = 800 \text{ Oe s}^{-1} , \quad \omega_m H_m = 950 \text{ Oe s}^{-1} .$$

Die Realisierung von Fall 11 führt zwangsläufig zu niederfrequenter Feldmodulation. Zur Aufnahme der Eichkurve wurde in eine hochohmige, tiegelgezogene Siliziumprobe Lithium eindiffundiert. Durch Ausdiffusion bei 485 °C wurden in der Probe Lithiumkonzentrationen von 3×10^{16} cm^{-3} an abwärts bis 1×10^{14} cm^{-3} eingestellt. Die Lithiumkonzentrationen wurden durch Messung der Leitfähigkeit mit einer 4-Punkt-Sonde an Hand der Diagramme von Irwin [24] bestimmt. Bei jeder eingestellten Lithiumkonzentration wurde die Probe nach kurzer Zimmertemperatur-Verweilzeit zur Herstellung der Gleichgewichtskonzentrationen mit einer phosphordotierten Si-Vergleichsprobe „gesandwiched" und bei 4,2 K das Amplitudenverhältnis β = ESR-LiO-Linie/ESR-Phosphorlinie gemessen. Das Phosphorzentrum zeigte eine Spin–Gitter-Relaxationszeit von etwa 10 s, das LiO-Zentrum von etwa 0,1 s. Aus Gleichung (1) schätzt man sofort ab, daß im Gleichgewicht [LiO]/[Li] $>$ 20 ist. D. h., daß die mit der 4-Punkt-Sonde gemessene Dotierungskonzentration bis auf einen Fehler kleiner 5% gleich der LiO-Konzentration ist.

Ein typisches Spektrum zeigt Fig. 1. Das Spektrum besteht aus drei ESR-Linien, die beiden äußeren sind dem Phosphor zuzuordnen und bedingt durch die HFS-Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Phosphor-Kernspin 1/2. Die Mittellinie ist dem LiO-Zentrum zugeordnet. Die auf gleiche Masse von Phosphor-Vergleichsprobe und LiO-Probe normierte Kurve $\beta = f$ [LiO] zeigt Fig. 2. Im doppelt-logarithmischen Maßstab ergibt sich eine 45°-Gerade, was einem linearen Zusammenhang $\beta \sim$ [LiO] entspricht. Die Kurve von Fig. 2 stellt unsere Eichkurve dar zur Ermittlung der LiO-Konzentration aus dem

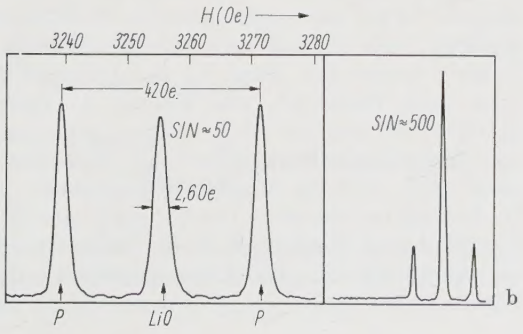

Fig. 1. ESR-Spektrum von Phosphor und LiO in Silizium (Dispersion). Probe $7 \times 18 \times 0{,}5$ mm^3, Sauerstoffkonzentration 6×10^{15} cm^{-3}. Registrierbedingungen: $\nu = 9106$ MHz, $\omega_m/2\pi = 1$ kHz, $H_m = 0{,}15$ Oe, $\omega_m H_m = 950$ Oe/s, $\boldsymbol{H}_0 \parallel [100]$.
a) $H_1 = 0{,}007$ Oe, $\gamma H_1^2 = 800$ Oe/s, $dH_0/dt = 0{,}7$ Oe/s;
b) $H_1 = 0{,}07$ Oe, $\gamma H_1^2 = 80000$ Oe/s, $dH_0/dt = 2{,}1$ Oe/s

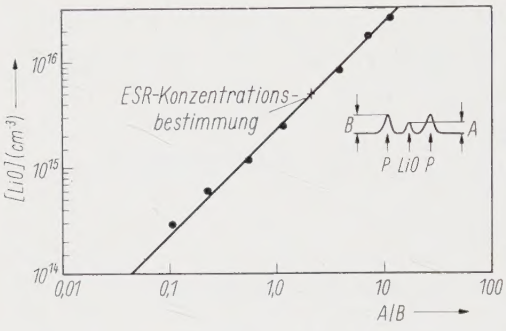

Fig. 2. LiO-Konzentration als Funktion des Amplitudenverhältnisses ESR-LiO-Amplitude/ESR-Phosphoramplitude für gleiche Abmessungen von Probe und Phosphornormal ($6{,}6 \times 10^{15}$ P cm^{-3}, Tz 15183 Wacker). Registrierbedingungen:
$\omega_m/2\pi = 1$ kHz, $H_m = 0{,}15$ Oe,
$H_1 = 0{,}007$ Oe, $dH_0/dt = 0{,}7$ Oe/s.
Probe: Silizium 1 —15046/100 (Haldor Topsoe); $\varrho = 300$ bis 500 Ωcm

gemessenen Amplitudenverhältnis. Folgende Fehler sind bei Verwendung der Eichkurve zu erwarten. Beim Messen einer Standard-LiO-Probe zusammen mit dem Phosphor-Standard erwies sich das Amplitudenverhältnis β auf besser als $\pm$ 2% konstant bei wiederholtem Ein- und Ausbau der beiden Proben. Hingegen zeigte sich in Abhängigkeit vom Füllstand des flüssigen Heliums eine Änderung des Amplitudenverhältnisses bis zu maximal $\pm$ 20%. Nimmt man den Fehler der 4-Punkt-Sonden-Messungen zu $\pm$ 10% an [20], so erhält man also einen Gesamtfehler von $\pm$ 20%.

5.3 Messung an ungesättigten LiO-ESR-Übergängen

Für einen Kurvenpunkt von Fig. 2, für den wir das Verhältnis ESR-LiO-Amplitude/ESR-P-Amplitude = 2,1 bei 4,2 K entsprechend einem [LiO] = $= (4{,}9 \pm 1) \times 10^{15}$ cm^{-3} gemessen hatten, wurden bei einer Temperatur von etwa 23 K, die durch Absinken des Heliumspiegels unter den Mikrowellenresonator erzielt wurde, unter ungesättigten Bedingungen die einfach differenzierten ESR-Spektren des LiO- und P-Zentrums registriert. Aus der bekannten P-Konzentration ergab sich die LiO-Konzentration durch Vergleich der zweiten Momente der ESR-Linien [26], die elektronisch ausgewertet wurden (unter Berücksichtigung der Probenmassen) zu [LiO] = $(5{,}6 \pm 1) \times 10^{15}$ cm^{-3}, in guter Übereinstimmung mit dem aus der Eichkurve (Fig. 2) erhaltenen Wert.

6. Kinetik der LiO-Bildung und Bestimmung des Einfangradius

6.1 Experimentelles

Wir haben den zeitlichen Verlauf der LiO-Bildung untersucht und ihn mit dem aus der Theorie bimolekularer Reaktionen hergeleiteten Verlauf verglichen. Für die experimentelle Untersuchung wurde ein tiegelgezogenes Material, das einmal unter Argon-Schutzgas zonengezogen wurde (Wacker 21054), verwendet. Eine $7 \times 18 \times 0{,}5$ mm^3-Probe des Materials 21054 wurde nach dem Verfahren von Kapitel 4 Lithium-diffundiert. Die Probe wurde anschließend bei 200 °C für 10 min getempert, wobei der LiO-Komplex wegen der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten vollständig dissoziiert (vgl. (1)), in Wasser abgeschreckt und bei (23 $\pm$ 0,2) °C getempert. In Abständen von etwa 10 min wurde die Probe zusammen mit dem Phosphor-Standard (vgl. Kapitel 5) in den Mikrowellenresonator gebracht und bei 4,2 K die Amplitude der LiO-Linie gemessen. Das Ergebnis dieser Meßreihe zeigt Fig. 3.

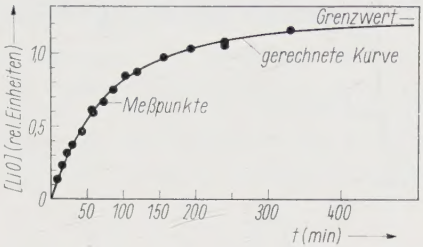

Fig. 3. Zeitlicher Verlauf der LiO-Komplexbildung in einer Siliziumscheibe der Dicke d. Sauerstoffkonzentration 6×10^{15} cm^{-3}, Lithiumkonzentration $[\mathrm{Li}]_0 = 4{,}1\times10^{16}\ \sin(\pi\ x/d)$. Temperatur: 23 °C. Die Kurve ist berechnet mit den Parameterwerten $r_0 = 3$ Å, $C = 8{,}6\times10^{14}$ cm^{-3}, $D = 2{,}0\times10^{-14}$ cm^2 s^{-1}

6.2 Theorie

Die Kinetik von biatomaren Reaktionen in Festkörpern ist theoretisch von Waite [27 bis 29] behandelt worden. Unter der Voraussetzung, daß keine weitreichenden Kräfte vorhanden sind und homogene Anfangsverteilung $[\mathrm{Li}]_0$ und $[\mathrm{O}]_0$ vorliegt, läßt sich die Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion $\mathrm{Li} + \mathrm{O} \xrightarrow{k_1^a} \mathrm{LiO}$ im Silizium schreiben

$$\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{LiO}]}{\mathrm{d}t} = k_1^a\,[\mathrm{Li}]\,[\mathrm{O}] \quad \text{mit} \quad k_1^a = 4\,\pi\,r_0\,D\,\frac{S\,(1+(\pi\,\tau)^{1/2})}{1+(S+1)\,(\pi\,\tau)^{1/2}}. \qquad (2)$$

Dabei ist r_0 der Einfangradius der LiO-Bildung, D die Diffusionskonstante von Li, $\tau = \dfrac{D\,t}{r_0^2}$, S ein von der Reaktionsart abhängiger Parameter; $S \gg 1$: diffusionsbegrenzte Reaktion, $S \ll 1$: reaktionsbegrenzte Reaktion.

Gleichung (2) stellt eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung mit in der Anfangsphase ($\tau \leqq 1$) zeitabhängiger Reaktionsgeschwindigkeit dar. Ham [30] hat bei seiner theoretischen Behandlung der Ausscheidungskinetik in übersättigten Lösungen in Festkörpern abgeschätzt, welcher Bruchteil α der insgesamt vorhandenen gelösten Atome in der Anfangsphase ausgeschieden wird: $\alpha = 108/175\ (r_0/r_s)^2$. Dabei ergibt sich r_s aus $(4\,\pi/3)\,r_s^3\,n = 1$, wobei n die Anzahl der Ausscheidungszentren pro Volumeneinheit ist. Auf unseren Fall übertragen sind alle Sauerstoffatome „Ausscheidungszentren" für unsere LiO-Bildung und mit $r_0 < 10$ Å (ein Wert der später bestätigt wird) und $n = 5\times10^{15}$ cm^{-3} ergibt sich $\alpha < 0{,}5\%$.

Wir können also den hier vorliegenden Fall mit zeitunabhängiger Reaktionsgeschwindigkeit $k_1^a \to k_1 = 4\,\pi\,r_0\,D\,S/(S+1)$ behandeln. Da die LiO-Bildung reversibel ist, müssen wir (2) jedoch noch erweitern durch einen Term, der die Dissoziation von LiO in Li und O berücksichtigt, und erhalten als Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion $\mathrm{Li} + \mathrm{O} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{LiO}$ Gleichung (3):

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{LiO}]}{\mathrm{d}t} = k_1\,[\mathrm{Li}]\,[\mathrm{O}] - C\,k_1\,[\mathrm{LiO}]\,, \qquad C = \frac{[\mathrm{Li}]\,[\mathrm{O}]}{[\mathrm{LiO}]} = \frac{k_2}{k_1} \text{ im Gleichgewicht.} \qquad (3)$$

Mit den Anfangsbedingungen $[\mathrm{LiO}]_{t=0} = 0$, $[\mathrm{O}]_{t=0} = [\mathrm{O}]_0$ und $[\mathrm{Li}]_{t=0} = [\mathrm{Li}]_0$, erhält man für eine dünne Probe, $d \ll a, b$, (Probenabmessungen $a\times b\times d$) unter Berücksichtigung der sinusförmigen Li-Verteilung, $[\mathrm{Li}]_0 = [\mathrm{Li}]_0^{\max} \sin(\pi\,x/d)$,

für die insgesamt zur Zeit t gebildete LiO-Menge als Lösung von (3)

$$\int_{V_{\text{Probe}}} [\text{LiO}]\,\mathrm{d}V =$$

$$= a\,b\,\frac{1}{2}\int_0^d \left[[\text{O}]_0 + [\text{Li}]_0 + C + \sqrt{E}\;\frac{\mathrm{e}^{-\sqrt{E}\,k_1 t} + \dfrac{[\text{O}]_0 + [\text{Li}]_0 + C + \sqrt{E}}{[\text{O}]_0 + [\text{Li}]_0 + C - \sqrt{E}}}{\mathrm{e}^{-\sqrt{E}\,k_1 t} - \dfrac{[\text{O}]_0 + [\text{Li}]_0 + C + \sqrt{E}}{[\text{O}]_0 + [\text{Li}]_0 + C - \sqrt{E}}} \right] \mathrm{d}x \tag{4}$$

mit $E = ([\text{O}]_0 + [\text{Li}]_0 + C)^2 - 4\,[\text{O}]_0\,[\text{Li}]_0$.

Für $[\text{Li}]_0 \gg [\text{O}]_0 \gg C$ vereinfacht sich (4) zu

$$\int_{V_{\text{Probe}}} [\text{LiO}]\,\mathrm{d}V = a\,b\int_0^d [\text{O}]_0\,(1 - \mathrm{e}^{-[\text{Li}]_0\,k_1 t})\,\mathrm{d}x\ . \tag{5}$$

6.3 Vergleich Theorie–Experiment

Das nicht geschlossen lösbare Integral (4) wurde mit dem Elektronenrechner berechnet. Für die Parameterwerte $S \gg 1$, $[\text{Li}]_0^{\max} = 4{,}1 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$, $[\text{O}]_0 = 5{,}2 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$, $C = 8{,}6 \times 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$, $r_0 = 3{,}0$ Å, $D = (2{,}0 \pm 0{,}5) \times 10^{14}\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ wurde die gerechnete Kurve in Bild 3 eingezeichnet und stimmt gut mit den Meßpunkten überein (es liegt also eine diffusionsbegrenzte, biatomare Reaktion vor). Dabei wurde die Amplitude des gerechneten Kurvenlaufs bei $t = 100$ min an die experimentelle Kurve angepaßt. Für den Einfangradius ergibt sich also $r_0 = (3 \pm 1)$ Å.

7. Messung der Gleichgewichtskonstanten C der LiO-Bildung

Die Gleichgewichtskonstante C wurde direkt durch Messung aller Größen der Definitionsgleichung (1) bestimmt; dabei wurde vor der Messung die Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen abgewartet. Die LiO-Konzentration wird nach einer Messung zusammen mit der Phosphor-Standard-Probe aus der Eichkurve (Fig. 2) entnommen. Die Lithium-Konzentration bestimmen wir, indem wir die Ergebnisse der Untersuchungen von Watkins und Ham [21] anwenden (vgl. Kapitel 2). Eine sauerstoffarme Siliziumprobe wurde mit 3×10^{16} Li cm^{-3} diffundiert, die Lithium-Konzentration wurde aus der Leitfähigkeitsmessung mit der 4-Punkt-Sonde berechnet. Die ESR-Linie wurde unter uniaxialem Druck in [001]-Richtung und mit $\boldsymbol{H}_0 \parallel [100]$ bei 4,2 K zusammen mit einem Intensitätsstandard registriert. Anschließend wurde die Probe, deren Lithium-Konzentration bestimmt werden sollte, ebenfalls unter uniaxialem Druck von 100 kp/cm² in [001]-Richtung und mit $\boldsymbol{H}_0 \parallel [100]$ zusammen mit dem Intensitätsstandard registriert. Aus dem Amplitudenvergleich der ESR-Linien ergab sich die unbekannte Lithiumkonzentration, wobei die bei unseren Proben aus bisher ungeklärten Gründen um etwa 30 % variierende Linienbreite der Lithiumlinie mit der für gleiche Linienform gültigen Beziehung Amplitude mal (Linienbreite)² = const. korrigiert wurde. Die Gleichgewichtskonstante C bei 23 °C wurde jetzt wie folgt ermittelt. Eine Probe des Materials 21054 mit den Abmessungen $7 \times 18 \times 0{,}5$ mm³ wurde mit den Kanten

parallel zu den [100]-Richtungen geschnitten und nach Kapitel 4 Lithium diffundiert (mit $[\mathrm{Li}]_0^{\max} = 4{,}6 \times 10^{16}\ \mathrm{cm}^{-3}$). Nach 14 h Temperung bei 23 °C wurde die LiO-Konzentration $[\mathrm{LiO}]_1$ gemessen. Es wurde aus der Probe bei 485 °C Lithium ausdiffundiert bis zu einer Konzentration von etwa $7 \times 10^{14}\ \mathrm{cm}^{-3}$. Danach wurde die Probe 70 h bei 23 °C getempert, anschließend wurde die mittlere Lithium-Konzentration $[\mathrm{Li}]_2$ und die mittlere $[\mathrm{LiO}]_2$-Konzentration gemessen. Da $[\mathrm{LiO}]_2\,\mathrm{d}V \approx 1/8\,[\mathrm{LiO}]_1\,\mathrm{d}V$ gemessen wurde, bestimmt man C aus der Näherung

$$C = \frac{\frac{1}{V_s}\int\limits_{V_s} ([\mathrm{O}]_0 - [\mathrm{LiO}]_2) \cdot [\mathrm{Li}]_2\,\mathrm{d}V}{\frac{1}{V_s}\int\limits_{V_s} [\mathrm{LiO}]_2\,\mathrm{d}V} \approx \frac{[\mathrm{O}]_0 \frac{1}{V_s}\int\limits_{V_s} [\mathrm{Li}]_2\,\mathrm{d}V}{\frac{1}{V_s}\int\limits_{V_s} [\mathrm{LiO}]_2\,\mathrm{d}V}\,. \tag{6}$$

Das dazu notwendige $[\mathrm{O}]_0$ berechnen wir in nullter Näherung aus (4) mit dem von Pell [5] gemessenen $C = 6 \times 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-3} \pm 30\%$ und dem gemessenen $[\mathrm{LiO}]_1$. In iterativer Verwendung von (6) und (4) erhält man nach wenigen Schritten $C = (8{,}8 \pm 2) \times 10^{14}\ \mathrm{cm}^{-3}$ für (23,0 ± 0,2) °C. Dabei ergab sich $[\mathrm{O}]_0 = 5{,}3 \times 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-3}$. An einer weiteren Probe wurde $C = 8{,}4 \times 10^{14}\ \mathrm{cm}^{-3}$ bestimmt.

8. Messung der Sauerstoffkonzentration

8.1 Ermittlung der Sauerstoffkonzentration aus der gemessenen LiO-Konzentration, Abschätzung der Grenzempfindlichkeit

Aus (1) folgt, daß der in das Silizium eingebaute Sauerstoff durch das eindiffundierte Lithium nicht vollständig in LiO umgewandelt wird. In Fig. 4 ist das aus (4) mit $t = \infty$ gerechnete Verhältnis des umgewandelten Sauerstoffs zum Gesamtsauerstoff als Funktion der Sauerstoffkonzentration für die vorliegenden Lithiumdiffusions- und Temperaturbedingungen dargestellt. Mit Hilfe von Fig. 2 und 4 läßt sich also jetzt sofort die Sauerstoffkonzentration in einem Lithium diffundierten Si-Material aus der gemessenen LiO-Amplitude bestimmen mit einer oberen Grenze von $2 \times 10^{16}\ \mathrm{cm}^{-3}$. Die Grenzempfindlichkeit ergibt sich aus Fig. 1 a unter Berücksichtigung der Verwendungsmöglichkeit von um den Faktor 5 größeren Probenvolumina zu $2 \times 10^{13}\ \mathrm{cm}^{-3}$ für Standardregistrierbedingungen, und zu $2 \times 10^{12}\ \mathrm{cm}^{-3}$ für die Registrierbedingungen von Fig. 1 b. Die Möglichkeit des Ablaufs von Störreaktionen zwischen Lithium und anderen in Silizium vorhandenen Verunreinigungen führt uns jedoch zur Angabe einer Meßgrenze von $1 \times 10^{14}\ \mathrm{cm}^{-3}$, da wir bis zu dieser Konzentration bisher keine Störreaktion beobachtet haben.

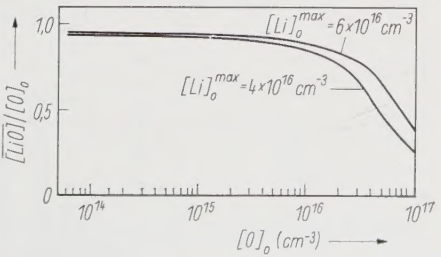

Fig. 4. Verhältnis der mittleren LiO-Konzentration $[\mathrm{LiO}] = 1/V_s \int\limits_{V_s} [\mathrm{LiO}]\,\mathrm{d}V$ zur Sauerstoffkonzentration $[\mathrm{O}]_0$ als Funktion der Sauerstoffkonzentration $[\mathrm{O}]_0$. Nach (4) mit $t = \infty$ und $C = 8{,}6 \times 10^{14}\ \mathrm{cm}^{-3}$

Tabelle 1
Sauerstoffkonzentration in zonengezogenem Silizium

Hersteller	Ziehverfahren	Nummer	Versetzungen (cm^{-2})	[O] (cm^{-3})	Meßverfahren	Literatur
Texas-Instruments	Lopex	5019648		7×10^{15}	IR 8K	[9]
	Lopex	10272A		2×10^{15}	IR 8K	[9]
(Japan)	Vakuum-zonen			$<5\times10^{15}$ *)	He^3 Akt.	[11]
(USA)	Gas-zonen		frei	$3\times10^{15}\ldots4\times10^{16}$	IR	[36]
	Vakuum-zonen			$<2{,}5\times10^{15}$ **)	IR	[36]
AEG	Vakuum-zonen	4K/ZN235		$<10^{14}$	LiO	diese Arbeit
AEG	Vakuum-zonen	4K/ZN291		$<10^{14}$	LiO	
Wacker	zonen	50740—8	frei	2×10^{16}	LiO	
Wacker	Gas-zonen 1×	21054	10^4	5×10^{15}	LiO	

*) alle gemessenen Werte lagen unterhalb 5×10^{15} cm^{-3}.
**) Meßgrenze des Verfahrens.

8.2 Vergleich mit der Infrarotmethode

Mit dem LiO-Verfahren haben wir die Sauerstoffkonzentration im Material 21054 schon in Kapitel 7 bestimmt zu $[O] = (5{,}3 \pm 1) \times 10^{15}$ cm^{-3}. Die Sauerstoffkonzentration wurde in demselben Material durch Messung der Infrarotabsorption bei etwa 25 K und 8,8 μm bestimmt.[2]) Der Eichfaktor zwischen Absorptionskoeffizient bei 25 K und Sauerstoffkonzentration wurde durch Anschluß an die Kaiser-Keck-Werte [7] ermittelt. Aus den gemessenen Absorptionskoeffizienten (0,41 ± 0,08) cm^{-1} ergab sich so eine Sauerstoffkonzentration von $6{,}7 \times 10^{15}$ cm^{-3}. Benutzt man an Stelle der Kaiser-Keck-Werte die z. Z. neueste Eichkurve der IR-Absorption bei 9 μm zur Sauerstoffbestimmung [31] (Steigung der Eichgeraden 4,8 ppmA), so führt das zu einer IR bestimmten Sauerstoffkonzentration von $6{,}2 \times 10^{15}$ cm^{-3}. Bei einer Sauerstoffkonzentration von 6×10^{15} cm^{-3} erhalten wir also Übereinstimmung zwischen IR- und LiO-Methode.

8.3 Die Sauerstoffkonzentration in Sauerstoff-diffundierten Proben

Zum Test der hier entwickelten Methode haben wir Sauerstoff in Silizium eindiffundiert, die Sauerstoffkonzentration im Bereich bis 10^{14} cm^{-3} gemessen und aus den Diffusionsbedingungen nach [32 bis 34] berechnet. Dazu wurden Scheiben aus zonengezogenem Silizium von 20 mm ∅ mit Dicken zwischen 2,5 und 5,2 mm bei (1310 ± 5) °C 23 Tage in reinem Sauerstoff getempert. Anschließend wurde aus allen Scheiben eine symmetrisch zur Mittelebene liegende 500 μm dicke Scheibe der Abmessungen 5×13 mm^2 herausgeläppt bzw. herausgesägt, in der die Sauerstoffkonzentration gemessen wurde. In Fig. 5 sind die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen gegen die aus Oberflächenlöslichkeit ($1{,}1 \times 10^{18}$ cm^{-3} bei 1310 °C [34]) und Diffusionskonstante ($1{,}0 \times$ $\times 10^{-9}$ cm^2 s^{-1} [33]) errechneten Werte aufgetragen. Durch die Punkte läßt sich eine 45°-Gerade legen, derart, daß die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen um den Faktor 2 höher liegen als die berechneten. Die Streuung der Meßpunkte ist größer als der Meßfehler, was unter Umständen durch die kritische Präparation zu erklären ist. Der Faktor 2 zwischen Messung und Rechnung erscheint uns klein, da schon eine um 2% veränderte Diffusionskonstante zu einer Änderung der gerechneten Sauerstoffkonzentration um den Faktor 2 führt.

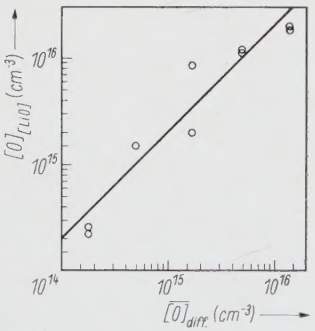

Fig. 5. Sauerstoffkonzentration in Sauerstoff-diffundierten Proben. Aufgetragen sind die Meßwerte ([O] aus [LiO]) über den aus den Diffusionsdaten berechneten Werten $[O]_{diff.}$ Material: Vakuum-zonengezogenes Si (AEG). O-Diffusionsdaten: D (O; 1310°C) $= 1 \times 10^{-9}$ cm^2 s^{-1}; $[O_{Sol}]$ (1310 °C) $= 1{,}1 \times 10^{18}$ cm^{-3}

[2]) Die Infrarotmessungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. N. Marschall, Physikalisches Institut der Universität Frankfurt/Main durchgeführt.

8.4 Sauerstoffkonzentration in verschiedenen Siliziummaterialien

Wir haben die Sauerstoffkonzentration in einigen zonengezogenen Silizium-Materialien gemessen und in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich haben wir die in der Literatur vorhandenen Werte mit in die Übersicht aufgenommen. Sie fügen sich zwanglos ein.

Herrn Prof. Dr. R. Honerjäger danke ich für sein förderndes Interesse und für wertvolle Anregungen während der Durchführung der Arbeit.

Literatur

[1] W. KAISER, H. L. FRISCH und H. REISS, Phys. Rev. **112**, 1546 (1958).
[2] P. M. KURILO, E. SEITOV und M. I. KHITREN, Soviet Phys. — Semicond. **4**, 1953 (1971).
[3] E. L. NOLLE, U. M. MALOVETSKAYA und V. S. VAVILOV, Soviet Phys. — Solid State **4**, 1010 (1962).
[4] C. S. FULLER, F. H. DOLEIDEN und K. WOLFSTIRN, J. Phys. Chem. Solids **13**, 187 (1960).
[5] E. M. PELL, J. appl. Phys. **32**, 1048 (1961).
[6] T. E. GILMER, R. K. FRANKS und R. J. BELL, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1195 (1965).
[7] W. KAISER und P. H. KECK, J. appl. Phys. **28**, 882 (1957).
[8] J. A. BAKER, Solid State Electronics **13**, 1431 (1970).
[9] B. PAJOT und J. P. DELTOUR, Infrared Phys. **7**, 195 (1967).
[10] B. PAJOT, Solid State Electronics **12**, 923 (1969).
[11] T. NOZAKI, Y. YATSURUGI und N. AKIYAMA, J. radioanal. Chem. **4**, 87 (1970).
[12] E. M. PELL, Proc. Internat. Conf. Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, Brussels 1958, Vol. 1, Eds. M. DESIRANT and J. L. MICHIELS, Academic Press, New York 1960 (p. 261).
[13] M. I. IGLITSYN, G. P. KEKELIDZE und G. V. LAZAREVA, Soviet Phys. — Solid State **6**, 2508 (1965).
[14] H. J. HROSTOWSKI und R. H. KAISER, Phys. Rev. **107**, 966 (1957).
[15] H. J. HROSTOWSKI und B. J. ALDER, J. chem. Phys. **33**, 980 (1960).
[16] J. W. CORBETT, R. S. MCDONALD und G. D. WATKINS, J. Phys. Chem. Solids **25**, 873 (1964).
[17] G. FEHER, Phys. Rev. **114**, 1219 (1959).
[18] R. L. AGGARWAL, P. FISHER, V. MOURZINE und A. K. RAMDOS, Phys. Rev. **138**, 882 (1965).
[19] E. M. PELL, Phys. Rev. **119**, 1222 (1960).
[20] K. E. BORBYE, Haldor Topsoe Bulletin No. 472—15, Frederikssund, 1967.
[21] G. D. WATKINS und F. S. HAM, Phys. Rev. B **1**, 4071 (1970).
[22] T. G. CASTNER, Phys. Rev. **130**, 58 (1963).
[23] B. I. BOLTAKS, Diffusion in Semiconductors, Infosearch Limited, London 1963.
[24] J. C. IRWIN, Bell System tech. J. **41**, 387 (1962).
[25] M. WEGER, Bell System tech. J. **36**, 1013 (1960).
[26] F. SCHNEIDER und M. PLATO, Elektronenspin-Resonanz, Verlag Karl Thiemig KG, München 1971 (S. 124).
[27] T. R. WAITE, Phys. Rev. **107**, 463 (1957).
[28] T. R. WAITE, J. chem. Phys. **28**, 103 (1958).
[29] T. R. WAITE, J. chem. Phys. **32**, 21 (1960).
[30] F. S. HAM, J. Phys. Chem. Solids **6**, 335 (1958).
[31] S. ADES, G. GOLDBACH und K. GRAFF, Frühjahrstagung der DPG, Freudenstadt 1972.
[32] P. S. HENRY, Proc. Roy. Soc. **A171**, 215 (1939).
[33] R. A. LOGAN und A. J. PETERS, J. appl. Phys. **30**, 1627 (1959).
[34] H. J. HROSTOWSKI und R. H. KAISER, J. Phys. Chem. Solids **9**, 214 (1959).
[35] B. GOLDSTEIN, Phys. Rev. Letters **17**, 428 (1966).
[36] J. A. BAKER, Dow Corning Bericht 1971.

(Received April 4, 1973)